급속응고 분말법으로 제조된 $Mg_{97}Zn_1Y_2$ 합금의 장주기 구조와 적층결함

박은기 · 김우정 · 김택수* · 이갑호†

충남대학교 공과대학 나노공학부, *한국생산기술원 신소재본부

Long Period Structures and Stacking Faults in Rapidly Solidified Powder Metallurgy (RS P/M) $Mg_{97}Zn_1Y_2$ Alloy

Eun Kee Park, Woo Jung Kim, Taek Soo Kim* and Kap Ho Lee†

Division of Nano Technology, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

*Korea Institute of Industrial Technology, Techno-Park Songdo, Incheon 406-130, Korea

(2009년 7월 6일 접수 : 2009년 8월 12일 최종수정 : 2009년 8월 13일 채택)

Abstract The long-period stacking order (LPSO) structures and stacking faults (SFs) in rapidly solidified powder metallurgy (RS P/M) $Mg_{97}Zn_1Y_2$ alloy were investigated by high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) observations. The 18R-type LPSO structure with a stacking sequence of ACBCBCBACACACBABAB and a period of 4.86 nm was observed in the as-extruded RS P/M $Mg_{97}Zn_1Y_2$ alloy. After annealing at 773 K for 5 hr, the 18R-type LPSO structure was transformed to the 14H-type LPSO structure with a stacking sequence of ABABABACBCBCBC and a period of 3.64 nm. The 24R-type LPSO structure containing 24 atomic layers of ABABABACACACACBCBCBCBC with period of 6.18 nm coexists with the 14H-type LPSO structure in the same grains. The LPSO structures contain intrinsic Type II SFs such as BCB/CABA and ABA/CBCB stacking sequences of a closely packed plane.

Key words Mg-Zn-Y alloy, rapidly solidified powder metallurgy (RS P/M), long period stacking order (LPSO) structure, stacking fault (SF), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM).

1. 서 론

마그네슘 합금은 낮은 밀도와 상대적으로 높은 강도 및 탄성률을 갖는 특성 때문에 구조용 재료로서 관심의 대상이 되고 있다.^{1,2)} 그러나, 이러한 특성에도 불구하고 상용 마그네슘 합금은 인장강도 및 연성이 낮기 때문에 실용재료에 적용하는 데는 한계가 있다. 따라서 고강도 및 충분한 연성을 갖는 마그네슘 합금을 개발하기 위한 많은 연구가 수행되어 왔다.

Kawamura 등³⁾은 급속응고 분말법(Rapidly solidified powder metallurgy; RS P/M)을 이용하여 약 610 Mpa의 인장강도와 5%의 연신율을 갖는 $Mg_{97}Zn_1Y_2$ 합금을 제조하였다. 그들은 이와 같은 우수한 특성이 장주기 적층 규칙(Long-period stacking order; LPSO)구조를 갖는 직경 100-200 nm 크기의 미세한 마그네슘 결정립들과 직경 10 nm보다 작은 $Mg_{24}Y_5$ 결정립들이 균일하게 분산되어 있기 때문으로 해석하였다.^{4,5)} Mg-Zn-RE(RE: Rare earth element) 합금계에서 합금의 기계적 특성을 좌우하는 LPSO

구조의 형성은 지난 수년간 많은 연구가 수행되어 왔으며, 6H-, 14H-, 18R-type 등의 LPSO 구조가 보고되어 있다.⁶⁻¹³⁾ 18개의 원자층을 갖는 18R-type LPSO 구조는 급속응고된 Mg-Zn-Y 합금 리본(ribbon) 및 주조합금 잉고트(ingot)에서 Zn와 Y원소가 많이 편석된 결정립계로부터 2차상으로 형성된다. 또한, 18R-type LPSO 구조는 높은 온도에서 열처리에 의해 대부분 14H-type LPSO 구조로 변태한다.^{9,11)} Mg-Zn-RE 합금계에서 14개의 원자층을 갖는 14H-type LPSO 구조는 세 종류의 적층순서가 보고되어 있다. ABABABACBCBCBC의 적층순서를 갖는 14H-type 구조는 주조 및 열처리된 $Mg_{97}Zn_1Y_2$ 합금⁹⁾과 $Mg_{97}Zn_1Gd_2$ 합금¹⁰⁾에서 관찰된다. 한편, ACBCBACBACBACBC 적층순서를 갖는 14H-type LPSO 구조는 Matsuda 등¹³⁾에 의해 급속응고된 $Mg_{97}Zn_1Y_2$ 합금 리본에서 관찰되었다. Amiya 등⁸⁾은 급속응고된 $Mg_{97}Zn_1Y_2$ 합금 리본에서 ABABABACACACAC의 적층순서를 갖는 14H-type LPSO 구조를 관찰하였으며, 300 °C에서 열처리에 의해 ABCBCB의 6개의 적층주기를 갖는 변형된 6H-type LPSO 구조로 변태한다고 보고하였다. Zn와 Y원소가 첨가된 Mg 합금에서 변형된 6H-type LPSO 구조는 RS P/M $Mg_{97}Zn_1Y_2$ 합금에서도 역시 관찰된다.^{7,14)}

†Corresponding author

E-Mail : kapho@cnu.ac.kr (K. H. Lee)

Mg 합금계에서 LPSO 상의 형성은 합금의 강화와 밀접한 관계를 가지며, LPSO 구조의 종류와 적층순서 및 적층결함(Stacking fault; SF) 등은 합금의 제조방법 및 처리과정에 따라서 차이를 갖는다. 본 논문에서는 RS P/M $Mg_{97}Zn_1Y_2$ 합금 압출재 및 열처리한 시편에서 관찰되는 여러 종류의 LPSO 구조와 SF들을 고분해능 전자현미경(High resolution transmission electron microscope; HRTEM)을 이용하여 관찰하였다.

2. 실험 방법

합금 분말은 Mg-20wt.%Y 모합금과 고순도 Zn(99.9%)와 Y(99.9%)금속을 $Mg_{97}Zn_1Y_2$ 조성에 맞추어 칭량한 후 가스 아토마이저(atomizer) 장치의 용해로에서 재 용해한 다음 가스 분사를 통하여 제조하였다. 이때 노즐의 크기와 분무압력은 각각 5 mm와 5 Mpa 이었으며, 용해온도는 용탕이 충분한 유동도를 가지도록 합금의 용점보다 200 °C 높은 온도로 유지하였다. 제조된 분말을 구리 캔에 장입하고 탈가스 공정을 거친 후 10:1의 압축비로 300 °C에서 열간압출을 실시하였다. 압출재를 석영관속에 진공 봉입하여 500 °C에서 5시간 동안 열처리한 후 급냉하였다. 투과전자현미경 관찰용 시편은 압출재를 0.3 mm의 두께로 절단한 후 연마포를 이용하여 약 0.1 mm까지 기계적으로 연마한 다음 twin jet 연마법을 이용하여 제작하였으며, 산화막을 제거하기 위하여 최종적으로 Ion thinning을 하였다. HRTEM상은 JEM 2010을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 RS P/M $Mg_{97}Zn_1Y_2$ 합금 압출재의 전형적인 미세조직을 보이는 TEM 사진으로, 0.1-2 μm 의 크기를 갖는 등축정 형태의 결정립들이 관찰된다. 결정립 내부에는 Cu-mold를 이용하여 급냉한 $Mg_{97}Zn_1Y_2$ 합금⁹⁾에서 관찰된 것과 같은 LPSO 상의 특징적인 층상 컨트라스트(lamellar contrast)가 관찰된다.

Fig. 2는 Fig. 1에서 층상 컨트라스트를 갖는 영역의 $[110]_{2H-Mg}$ 입사에 의한 고배율 TEM 상(a)과 이에 대응되는 제한시야 전자회절(Selected area electron diffraction; SAED)도형(b, c)이다. 결정립들은 (a)에 A와 B로 표시한 바와 같이 층상 컨트라스트를 갖지 않는 영역과 층상 컨트라스트를 갖는 두 영역으로 분리되어 있음을 볼 수 있다. (b)와 (c)는 각각 (a)에서 A와 B로 표시한 영역에 대응되는 $[110]_{2H-Mg}$ 입사에 의한 SAED 도형으로, (b)에는 2H-Mg 구조의 기본격자 반사에 의한 회절점들이 관찰된다. 한편, (c)에는 2H-Mg 구조의 기본격자 반사들과 함께 18R-type LPSO 구조에 의한 $n/6(002)_{2H-Mg}$ 의 위치에 여분의 반사들이 분명하게 나타나 있음을 볼

Fig. 1. TEM micrograph of the RS P/M $Mg_{97}Zn_1Y_2$ alloy extruded at 300 °C.

Fig. 2. Low magnification TEM image (a) and SAED patterns (b, c) of the RS P/M $Mg_{97}Zn_1Y_2$ alloy extruded at 300 °C, indicating a formation of the LPSO structure in the lamellar regions. Incident electron beam direction is parallel to $[110]_{2H-Mg}$. SADP patterns (b) and (c) taken from the regions A and B in (a), respectively.

수 있으며, $[001]_{2H-Mg}$ 방향을 따라서 약한 streak이 관찰된다. (b)에 나타난 여분의 반사들은 사방정계 좌표(orthorhombic coordinate)에 의해 $003n/18$, $-11(3n+1)/18$, $-22(3n+2)/18$ 등으로 지수를 붙일 수 있다. SAED 도형(b, c)에서 희미하게 관찰되는 원형회절상(ring type)은 시편 표면의 산화에 따른 마그네슘 산화물에 의한 것으로 추측

Fig. 3. HRTEM images of the RS P/M $Mg_{97}Zn_1Y_2$ alloy extruded at 300 °C, showing the 18R-type LPSO structure and SFs. Incident electron beam direction is parallel to $[110]_{2H-Mg}$. Unit cell is outlined by dark lines in (a). Arrows in (b) indicate an intrinsic Type II SFs.

된다. Fig. 2로부터 18R-type LPSO 상은 2H-Mg 상 내에 공존하며, 결정학적 방위관계는 $(001)_{2H} \parallel (0018)_{18R}$, $(-110)_{2H} \parallel [-330]_{18R}$ 임을 알 수 있다.

Fig. 3은 Fig. 2(a)에서 층상 콘트라스트를 갖는 영역의 $[110]_{2H-Mg}$ 입사에 의한 HRTEM 상으로 규칙적으로 배열된 밝은 점들이 관찰된다. Fig. 3(a)에 나타난 밝은 점들의 배열로부터 18R-type 구조는 c축을 따라서 ACBCBCB-ACACACBABAB의 적층순서를 갖는 18개의 원자층으로 구성되어 있음을 알 수 있다. HRTEM 상 내에 검은 선으로 표시한 것은 18R-type LPSO 구조의 단위격자로, c축의 길이는 4.68 nm로 측정되었다. 이와 같은 적층순서를 갖는 18R-type LPSO 구조는 Lue와 Zhang⁶⁾에 의해 보고된 $X-Mg_{12}ZnY$ 상의 구조와 일치한다. 한편, 18R-type LPSO 구조를 갖는 영역에는 부분적으로 Fig. 3(b)에 화살표시한 영역에서와 같이 적층순서가 18R-type

Fig. 4. TEM micrograph of the as-extruded RS P/M $Mg_{97}Zn_1Y_2$ alloy annealed 500 °C 5 hr, showing rod-shaped grain morphologies.

LPSO구조와는 일치하지 않는 즉, SF들이 관찰된다. 이와 같은 SF들의 존재는 Fig. 2(c)에서 $[001]_{2H-Mg}$ 방향을 따라서 나타난 streak의 원인이 되며, Fig. 2(a)의 층상 콘트라스트를 갖는 영역에서 불규칙한 층간 간격을 갖는 영역에 대응된다.

마그네슘 및 마그네슘 합금에서 SF는 intrinsic Type I과 II 및 extrinsic Type의 존재가 가능하다.¹⁵⁾ Fig. 3(b)에서 관찰된 SF들은 조밀적층면의 적층순서가 BCB/CABA를 갖는 intrinsic Type II로 해석된다. Intrinsic Type II SF는 $(0001)_{2H-Mg}$ 면상에 Shockly 부분전위의 활주 또는 $1/3\langle 10\bar{1}0 \rangle_{2H-Mg}$ 의 변위에 의한 육방격자의 전단으로부터 직접 형성될 수 있다.¹⁶⁾

Fig. 4는 RS P/M $Mg_{97}Zn_1Y_2$ 합금의 열적 안정성을 조사하기 위해서 압출재를 500 °C에서 5시간 열처리한 시편의 TEM 사진으로, 2-3 μm의 직경을 갖는 2H-Mg 결정립내에 0.4-1 μm의 두께와 2-3 μm의 길이를 갖는 봉 형태의 상들이 불규칙하게 분포되어 있음을 볼 수 있다. 봉

Fig. 5. Low magnification TEM image (a) and SAED patterns (b) of the as-extruded RS P/M $Mg_{97}Zn_1Y_2$ alloy annealed 500 °C 5 hr, indicating a formation of the LPSO structure in the lamellar regions. Incident electron beam direction is parallel to $[110]_{2H-Mg}$.

Fig. 6. HRTEM images of the as-extruded RS P/M $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$ alloy annealed 500 °C 5 hr, showing the 14H-type LPSO structure and SFs. Incident electron beam direction is parallel to $[110]_{2\text{H-Mg}}$. Unit cell is outlined by dark lines in (a). Arrows in (b) indicate an intrinsic Type II SFs.

형태를 갖는 상들의 일부는 2H-Mg 결정립 내부에서 성장이 멈추거나 또는 결정립 전체로 성장해 있음을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 500 °C의 열처리에 의해 마그네슘 기지의 결정립 성장과 상 변화가 일어남을 분명히 나타내고 있다.

Fig. 5는 Fig. 4에 나타난 봉 형태를 갖는 상의 $[110]_{2\text{H-Mg}}$ 입사에 의한 고배율 상(a)과 SAED 도형(b)이다. (a)에는 Fig. 2(a)에서 관찰된 바와 같은 2H-Mg 영역을 포함한 층상 콘트라스트를 갖는 영역이 관찰된다. 그러나, (b)의 SAED 도형에는 Fig. 2(c)에서 관찰된 18R-type LPSO 구조에 의한 반사들의 위치와는 달리, 투과빔과 $(002)_{2\text{H-Mg}}$ 회절점 사이에 1/14의 간격을 갖는 여분의 반사들이 주기적으로 관찰된다. 이와 같은 여분의 반사들은 14H-type LPSO 구조의 형성에 의한 것으로 해석되며, 육방정계 좌표에 따라 $00n/14$, $-11n/14$ 등으로 지수를 붙일 수 있다.

Fig. 6은 14H-type LPSO 구조를 갖는 영역의 $[110]_{2\text{H-Mg}}$ 입사에 의한 HRTEM 상이다. (a)에 나타난 밝은 점들의 배열로부터 14H-type 구조는 c축을 따라서 ABABABACBCBCBC의 적층순서를 갖는 14개의 원자층으로 구성되어 있음을 알 수 있다. HRTEM 상 내에 검은 선으로 표시한 것은 14H-type LPSO 구조의 단위격자로, c축의 길이는 3.64 nm로 측정되었다. 이와 같은 적층순서를 갖는 14H-type LPSO 구조는 $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$ ⁹⁾ 및 $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Gd}_2$ ¹²⁾ 합금에서 관찰된 구조와 일치한다. Mg-Zn-RE 합금에서 14H-type LPSO 구조의 적층순서는 3종류가 보고되어 있으나, 본 실험에서는 ABABABACBCBCBC 적층순서를 갖는 14H-type LPSO 구조만 관찰되었다. LPSO 구조는 적층규칙구조(stacking order structure)와 같이 화학적으로 규칙을 이루어야 한다.⁷⁾ 따라서 합금의 제작방법 및 처리과정의 차이에 의해 서로 다른 적층순서를 갖는 14H-type LPSO 구조가 형성될 수 있다. 14H-type LPSO 구조를 갖는 영역에서도 (b)에 화살표시한 바와 같이 SF들이 관찰되며, SF를 갖는 영역의 적층순서는 BCB/CABA로써 intrinsic Type II에 대응된다.

Fig. 7은 500 °C에서 5시간 열처리한 RS P/M $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$ 합금에서 14H-type LPSO 구조와 함께 관찰된 다른 구조의 LPSO에 대한 HRTEM 상(a)과 fast Fourier transform(FFT) 도형(b)이다. $[110]_{2\text{H-Mg}}$ 입사에 의한 HRTEM 상(a)에서 밝은 점들의 배열은 14H-type LPSO 구조와 다른 것을 볼 수 있으며, FFT도형에는 $n/8(002)_{2\text{H-Mg}}$ 의 위치에 여분의 반사들이 분명하게 나타나 있음을 볼 수 있다. 이와 같은 구조는 24R-type LPSO 구조로 해석되며, FFT 도형에 나타난 여분의 반사들은 사방정계 좌표에 따라 $003n/24$, $-11(3n+1)/24$, $-22(3n+2)/24$ 등으로 지수를 붙일 수 있다. 24R-type 구조는 c축을 따라서 ABA-BABABCACACACBCBCBCBC의 적층순서를 갖는 24개의 원자층으로 구성되어 있으며, c축의 길이는 6.18 nm로 측정되었다.

Fig. 7. HRTEM image (a) and corresponding FFT pattern (b) of the as-extruded RS P/M $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$ alloy annealed 500 °C 5 hr, showing the 24R-type LPSO structure. Incident electron beam direction is parallel to $[110]_{2\text{H-Mg}}$. Unit cell is outlined by dark lines in (a).

24R-type LPSO 구조는 14H-type LPSO 구조와 함께 동일한 결정립내에서 부분적으로 관찰되며, 두 LPSO 구조들 사이에 핵 생성 장소나 형상적 차이는 발견되지 않는다. 이것은 24H-type LPSO 구조의 형성이 Zn 및 Y 원소들의 부분적 편석, 즉 원소들의 화학적 규칙^{7,14)}에 기인하고 있음을 의미한다. LPSO 상은 응고과정에서 Zn 및 Y 원소가 편석된 결정립계에서 핵 생성이 일어나며, 기저면을 따라서 결정립내로 성장한다.¹⁷⁾ 따라서 LPSO 상의 형성은 확산 변태기구를 갖는다. 이와 같은 사실은 LPSO 구조의 적층순서가 마그네슘 기지내의 포함된 Zn 및 Y 원소의 농도에 매우 민감하며, 합금의 제작 방법 및 처리과정의 차이에 의해 여러 종류의 LPSO 구조가 형성될 수 있음을 나타낸다.

4. 결 론

RS P/M $Mg_{97}Zn_1Y_2$ 합금 압출재 및 열처리한 시편에서 형성된 LPSO 구조와 SF를 HRTEM을 이용하여 관찰한 결과는 다음과 같다.

1. RS P/M $Mg_{97}Zn_1Y_2$ 합금 압출재에는 ACBCBCBA-CACACBABAB의 적층순서를 갖는 18R-type LPSO 구조가 관찰된다.

2. 18R-type LPSO 구조는 500 °C에서 5시간 열처리에 의해 ABABABACBCBCBC의 적층순서를 갖는 14H-type LPSO 구조로 변태하며, 그 조직은 봉상의 형태를 갖는다.

3. 18R-type 및 14H-type LPSO 구조 내에는 많은 SF들이 존재하며, 조밀면의 적층순서는 18R-type 및 14H-type LPSO 구조에서 각각 BCB/CABA 및 ABA/CBCB를 갖는 intrinsic Type II이다.

4. 14H-type LPSO 상 내에는 ABABABABCACACA-CABCBCBCBC의 24 원자층을 갖는 24R-type LPSO 구조가 공존하며, c축의 길이는 6.18 nm로 측정된다.

감사의 글

이 논문은 2008년도 충남대학교 학술연구비의 지원에 의하여 연구되었음

참 고 문 헌

1. I. J. Polmear, *Mater. Sci. Tech.*, **10**, 1 (1994).
2. K. U. Kainer, *Magnesium Alloys and their Applications*, p. 3-8, John Wiley & Sons, New York (2000).
3. Y. Kawamura, K. Hayashi, A. Inoue and T. Masumoto, *Mater. Trans.*, **42**, 1172 (2001).
4. A. Inoue, Y. Kawamura, M. Matsushita, K. Hayashi and J. Koike, *J. Mater. Res.*, **16**, 1894 (2001).
5. A. Inoue, M. Matsushita, Y. Kawamura, K. Amiya, K. Hayashi and J. Koike, *Mater. Trans.*, **43**, 580 (2002).
6. Z. P. Luo and S. Q. Jang, *J. Mater. Sci. Lett.*, **19**, 813 (2000).
7. E. Abe, Y. Kawamura, K. Hayashi and A. Inoue, *Acta Mater.*, **50**, 3845 (2002).
8. K. Amiya, T. Ohsuna and A. Inoue, *Mater. Trans.*, **44**, 2151 (2003).
9. T. Itoi, T. Seimiya, Y. Kawamura and M. Hiroshi, *Scripta Mater.*, **51**, 107 (2004).
10. M. Yamasaki, T. Anan, S. Yoshimoto and Y. Kawamura, *Scripta Mater.*, **53**, 799 (2005).
11. S. Yoshimoto, M. Yamasaki and Y. Kawamura, *Mater. Trans.*, **47**, 959 (2006).
12. M. Yamasaki, M. Sasaki, M. Nishijima, K. Hiraga and Y. Kawamura, *Acta Mater.*, **55**, 6798 (2007).
13. M. Matsuda, S. Ii, Y. Kawamura, Y. Ikuhara and M. Nishida, *Mater. Sci. Eng., A* **393**, 269 (2005).
14. D. H. Ping, K. Hono, Y. Kawamura and A. Inoue, *Phil. Mag. Lett.*, **82**, 543 (2002).
15. J. P. Hirth and J. Lothe, *Theory of dislocations*, 2nd ed, p. 354, John Wiley&Sons Inc, New York, USA, (1982).
16. J. F. Nie, K. Ohishi, X. Gao and K. Hono, *Acta Mater.*, **56**, 6061 (2008).
17. M. Nishida, Y. Kawamura and T. Yomamuro, *Mater. Sci. Eng., A* **375-377**, 1217 (2004).